

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-281438

(43)Date of publication of application : 10.10.2000

(51)Int.Cl. C04B 35/48
C04B 35/64

(21)Application number : 11-092893

(71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI CO LTD

(22)Date of filing : 31.03.1999

(72)Inventor : HATA KAZUO
AIKAWA NORIKAZU
TAKASAKI KEIJIROU
SHIMOMURA MASATOSHI
NISHIKAWA YASUSHI

(54) ZIRCONIA SHEET AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a technique that can strongly bond electrode printing or the like to a zirconia sheet with a high adhesion on both surfaces of the zirconia sheet as in the case of solid electrolyte membrane.

SOLUTION: This zirconia sheet comprises a sintered zirconia sheet and has the surface roughness on both faces with the maximum height (Ry) of 0.3-3 μm , the arithmetic average roughness (Ra) of 0.02-0.3 μm . In a preferred embodiment, the surface roughness ratio of one side face (the face on the side having smaller Ry and Ra) to the other side) is 1-5 at the maximum ratio (Ry ratio) and is 1-10 at the arithmetic average roughness ratio.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-281438

(P2000-281438A)

(43)公開日 平成12年10月10日(2000. 10. 10)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード(参考)
C 0 4 B 35/48		C 0 4 B 35/48	B 4 G 0 3 1
35/64		35/64	G
			L

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平11-92893

(22)出願日 平成11年3月31日(1999. 3. 31)

(71)出願人 000004628

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(72)発明者 秦 和男

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の

1 株式会社日本触媒内

(72)発明者 相川 規一

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の

1 株式会社日本触媒内

(74)代理人 100067828

弁理士 小谷 悦司 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ジルコニアシート及びその製法

(57)【要約】

【課題】 固体電解質膜用の如く両面に電極印刷等が施されるジルコニアシートを対象とし、その表面に電極印刷等を高密度性で強力に接合することのできる技術を確立すること。

【解決手段】 シート状のジルコニア焼結体からなり、シート両面の表面粗さが、いずれも最大高さ(R_y)で0.3~3μmであり、且つ算術平均粗さ(R_a)で0.02~0.3μmであり、好ましくは、該シートの一方側面(上記R_y, R_aが小さい方の面)に対する他方側面(上記R_y, R_aが小さい方の面)の表面粗さ比が、最大高さ比(R_y比)で1~5、算術平均粗さ比(R_a比)で1~10であるジルコニアシートを開示すると共に、その様な表面性状のシートを確実に得るための製法を開示する。

(2) 000-281438 (P2000-ch38)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 シート状のジルコニア焼結体からなり、シート両面の表面粗さが、いずれも最大高さ（ R_y ）で $0.3 \sim 3 \mu\text{m}$ であり、且つ算術平均粗さ（ R_a ）で $0.02 \sim 0.3 \mu\text{m}$ であることを特徴とするジルコニアシート。

【請求項2】 シートの一方側面（上記 R_y 、 R_a が小さい方の面）に対する他方側面（上記 R_y 、 R_a が大きい方の面）の表面粗さ比が、最大高さ比（ R_y 比）で $1 \sim 5$ であり、且つ算術平均粗さ比（ R_a 比）で $1 \sim 10$ である請求項1に記載のジルコニアシート。

【請求項3】 ジルコニア焼結体が、 $2 \sim 7$ モル%の酸化イットリウムで安定化された酸化ジルコニウムからなるものである請求項1または2に記載のジルコニアシート。

【請求項4】 固体電解質膜として使用されるものである請求項1～3のいずれかに記載のジルコニアシート。

【請求項5】 グリーンシートの製造に用いられるスラリーとして、固形成分の平均粒子径（ 50 体積%径）が $0.05 \sim 0.8 \mu\text{m}$ 、 90 体積%径が $0.5 \sim 2 \mu\text{m}$ 、限界粒子径（ 100 体積%径）が $5 \mu\text{m}$ 以下であるスラリーを使用し、これをシート状に成形してから焼結することを特徴とするジルコニアシートの製法。

【請求項6】 請求項1～4のいずれかに記載の要件を満たすジルコニアシートを製造する請求項5に記載の製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はジルコニアシートとその製法に関し、特にスクリーン印刷などで両面に電極形成を行なう様な場合に、シートと電極との密着性を高め得る様に改善されたジルコニアシートとその製法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 セラミックスは、耐熱性や耐摩耗性などの機械的性質に加えて電気的、磁気的特性等にも優れたものであることから、多くの分野で活用されている。中でもジルコニアを主体とするセラミックシートは、優れた酸素イオン伝導性や耐熱・耐食性、韌性、耐薬品性等を有しているので、酸素センサーや湿度センサーの如きセンサー部品の固体電解質膜、更には燃料電池用の固体電解質膜などとして活用されている。

【0003】 ところでジルコニアシートの一般的な製法は、ジルコニア原料粉末と有機質バインダーおよび分散媒からなるスラリーを、ドクターブレード法、カレンダー法、押出し法等によってシート状に成形し、これを乾燥し分散媒を揮発させてグリーンシートを得、これを切断、パンチング等により適当なサイズに揃えてから焼成し、有機質バインダーを分解除去すると共にセラミックス粉末を相互に焼結させる方法である。

【0004】 他方、ジルコニアシートを例えば燃料電池の固体電解質膜用として実用化する場合、該シートの両面にスクリーン印刷等で電極印刷を施して燃料極や酸素極を形成し、セパレータやインターコネクタ等多層に積層して組み付けられるので、固体電解質膜の両面に形成された電極にも大きな積層荷重が加わる。また、稼動時には $800 \sim 1000^\circ\text{C}$ の高温に曝されるため、ジルコニアシートと電極層との熱膨張係数の僅かな差によって、ジルコニアシートから電極層が剥離し易く、固体電解質膜の製造に当たっては、ジルコニアシートに対する電極の密着性が極めて重要となる。

【0005】 即ち、ジルコニアシートの両面にスクリーン印刷などによって形成された電極の該ジルコニアシートに対する密着性が不足するときは、燃料電池として実用化する際に該電極がジルコニアシートから剥離・脱落等を生じ、燃料電池としての性能が急激に低下し稼動不能に至る。従って、例えば燃料電池の固体電解質膜用等として用いられるジルコニアシートにおいては、印刷形成される電極との密着性を高めることが、燃料電池としての寿命延長を図るうえで極めて重要となる。

【0006】 そこで上記の様な電極剥離の問題を可及的に防止すべく、スクリーン印刷技術では、印刷やコーティング法によって電極形成を行なうに先立って、脱脂処理などと共に、セラミックスシート、PETフィルム、アクリル板、アルミニウム板などの被印刷体に対するインキの接着を高めるため、表面にコロナ放電処理、フレーム処理、アンカー処理（ラビアコーティングによる薄い塗膜の形成）を施し、あるいは表面を粗面化する等の前処理を行なっているが、こうした前処理は煩雑で手数を要し、生産性を大幅に低下させる原因になる。

【0007】 こうしたジルコニアシートに対する電極等の密着性の問題は、燃料電池用の固体電解質膜に限らず、ハイブリッドIC等の厚膜基板や薄膜基板、センサー用の固体電解質膜やセンサー基板等においても極めて重要となる。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は上記の様な事情に着目してなされたものであって、その目的は、固体電解質膜用の如く両面に電極印刷等が施される、理論密度に対する嵩密度が 97% 以上で、且つ実質的にガス透過率がゼロである様な緻密質ジルコニアシートを対象とし、その表面に電極印刷等を高密着性で強力に接合し得る様な技術を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】 上記課題を解決することのできた本発明にかかるジルコニアシートとは、シート状のジルコニア焼結体からなり、シート両面の表面粗さが、いずれも最大高さ（ R_y ）で $0.3 \sim 3 \mu\text{m}$ であり、且つ算術平均粗さ（ R_a ）で $0.02 \sim 0.3 \mu\text{m}$ であるところに要旨を有している。

(3) 000-281438 (P2000-ch8隣接)

【0010】本発明の上記ジルコニアシートにおいては、上記個々の面の最大高さ (R_y) および算術平均粗さ (R_a) に加えて、該シートの一方側面 (上記 R_y , R_a が小さい方の面) に対する他方側面 (上記 R_y , R_a が小さい方の面) の表面粗さ比が、最大高さ比 (R_y 比) で 1~5、算術平均粗さ比 (R_a 比) で 1~10 であるものは、両面に高度の密着性を与えることができ、移動時における電極皮膜などの剥離を一層効果的に抑制できるので好ましい。

【0011】また該ジルコニアシートは、固体電解質膜などとしての実用性を高める意味から、その厚さが 10 μm 以上、より好ましくは 30 μm 以上、更に好ましくは 50 μm 以上で、500 μm 以下、より好ましくは 300 μm 以下、特に好ましくは 200 μm 以下が望ましい。該シートを構成する好ましいジルコニアとしては、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO などのアルカリ土類金属酸化物、 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 CeO_2 、 Pr_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Tb_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Er_2O_3 、 Yb_2O_3 などの希土類元素酸化物、 Sc_2O_3 、 Bi_2O_3 、 In_2O_3 等の安定化剤を 1 種もしくは 2 種以上含有するジルコニアが挙げられ、その他の添加剤として SiO_2 、 Al_2O_3 、 Ge_2O_3 、 B_2O_3 、 SnO_2 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 等が含まれていてもよい。

【0012】中でも、より高度の熱的、機械的、電気的、化学的特性を確保する上では、2~7 モル%の酸化イットリウムで安定化された正方晶及び/又は立方晶構造の酸化ジルコニウムが好ましく、該ジルコニアシートは、特に固体電解質膜用、中でも燃料電池の固体電解質膜用として極めて有効に活用できる。

【0013】そして本発明の製法は、上記の様な表面性状を満たすジルコニアシートを確実に得ることのできる方法を提供するもので、その構成は、グリーンシートの製造に用いられるスラリーとして、スラリー固形成分の平均粒子径 (50 体積%径) が 0.05~0.8 μm 、90 体積%径が 0.5~2 μm 、限界粒子径 (100 体積%径) が 5 μm 以下であるスラリーを使用し、これをシート状に成形してから焼結するところに要旨を有している。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明者らは前述した様な解決課題の下で、ジルコニアシートの両面に電極印刷等を高密度で形成可能にすべく、鋭意研究を進めてきた。その結果、密着性向上のためには該シート両面の表面粗さが極めて重要であり、その表面粗さを最大粗さ (R_y) および算術平均粗さ (R_a) で特定範囲内となる様に調整したものは、電極印刷等との密着性が確実に高められることを知り、上記本発明に想到したものである。

【0015】即ち、ジルコニアシートに電極をスクリーン印刷等によって塗布もしくはコーティングする際に、

該シートと電極印刷との密着性を高めるには、該シート両面の表面粗さを適正な範囲にすることが必要であり、該表面粗さが、最大高さ (R_y) で 0.3~3 μm 、且つ算術平均粗さ (R_a) で 0.02~0.3 μm の範囲内のものは、シート面と電極印刷層との界面で高い密着性を示すことが確認された。

【0016】即ち該シート表面が平滑過ぎる場合、具体的には R_y が 0.3 μm 未満及び/又は R_a が 0.02 μm 未満である場合は、線幅やピッチが狭く且つ実質的に室温で使用される高密度配線基板としては支障なく実用化できるが、電極形成後の焼結時、あるいは使用に際し高温で長時間曝されたとき、または室温と高温の間で繰り返し熱履歴を受けたときに、シート表面と電極面の間で剥離を起こし易い。従ってこうした問題を回避するため、電極の塗布形成に先立って煩雑な粗面化処理等が必要となる。但し、該シートの表面粗さが大き過ぎる場合、具体的には R_y が 3 μm を超え及び/又は R_a が 0.3 μm を超える場合は、均一な厚さの電極形成が困難となり、更にはジルコニアシートの密着性が低下してくる。

【0017】ちなみにジルコニアシートを成形する方法として一般的に採用されているのは、前述の如くジルコニア原料粉末と有機質バインダーおよび分散媒からなるスラリーを、ドクターブレード法、カレンダー法、押出し法等によって支持板やキャリアフィルム上に敷き延ばしてシート状に成形し、これを乾燥し分散媒を揮発させてグリーンシートを得、これを切断、パンチング等により適当なサイズに揃えてから焼成し、有機質バインダーを分解除去すると共にセラミックス粉末を相互に焼結させる方法であり、上記支持板やキャリアフィルムに接した面は平滑になる一方、乾燥時に大気に開放されている表面側はキャリアフィルムに接した面よりも粗面になる傾向があるが、本発明では該フィルムの両面に優れた電極密着性を与えることが必要であるので、両面の表面粗さが何れも前述した範囲内に納まる様に規定している。

【0018】なお本発明でいう上記表面粗さとは、1994年に改正された JIS B-0601 に基づいて測定した値をいい、使用した測定器は株式会社東京精密製の「サーフコム 1400A」である。

【0019】即ち、 R_y を測定する場合、 R_y が 0.3 μm 超 0.5 μm の範囲の場合は、基準長さ l_n を 0.25 mm、評価長さ l_n を 1.25 mm とし、 R_y が 0.5 μm を超え 3 μm 未満の場合は、基準長さ l_n を 0.8 mm、評価長さ l_n を 4 mm として測定を行なう。

【0020】また R_a の測定に当たっては、 R_a が 0.02 μm を超え 0.1 μm 以下の場合は、カットオフ値 λ_c を 0.25 mm、評価長さ l_n を 1.25 mm とし、 R_a が 0.1 μm を超え 0.3 μm 以下の場合は、カットオフ値 λ_c を 0.8 mm、評価長さ l_n を 4 mm として測定した値である。

(4) 000-281438 (P2000-ch: 械

【0021】そして、この方法によって求められるシート両面の表面粗さが上記範囲に納まるものは、シートの両面に均一な厚さの電極を容易に塗布形成できると共に、適度のアンカー効果によって高レベルの密着性を確保でき、電極焼成時あるいは高温に曝される稼働時においても、また低温から高温の条件に繰り返し曝される熱履歴を受けた場合でも、電極皮膜の剥離を可及的に阻止することが可能となる。

【0022】上記電極皮膜の形成性と密着性の双方を考慮してより好ましい表面粗さは、 R_y で $0.35\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $0.5\mu\text{m}$ 以上で、 $2\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $1.5\mu\text{m}$ 以下、 R_a で $0.025\mu\text{m}$ 以上、 $0.1\mu\text{m}$ 以下である。

【0023】ジルコニアシートを電解質膜として使用する場合、基本的に電極はハイブリッドICの如き電子材料基板の導体などの様に細かい線幅で回路形成される様な細密状態にはなっておらず、シート周縁部のシール部分を除いたシートのほぼ全面に塗付されるので、表面粗さのファクターとしては R_a よりも R_y の方が重要であり、特に R_y を $0.3\sim 3\mu\text{m}$ の範囲にすることによって、常温 $\sim 1000^\circ\text{C}$ 付近の高温までの温度域に繰り返し曝された場合でも、ジルコニアシートと電極層との剥離が長時間に亘って起こり難くなる。

【0024】また本発明においては、シート両面に電極皮膜を高密度で形成可能にするため、シートの一方側面（上記 R_y 、 R_a が小さい方の面）に対する他方側面（上記 R_y 、 R_a が大きい方の面）の表面粗さ比が、最大高さ比（ R_y 比）で1以上、5以下、より好ましくは1以上、4以下で、且つ算術平均粗さ比（ R_a 比）で1以上、10以下、より好ましくは1以上、5以下の範囲内とすることが望ましい。

【0025】ちなみに上記 R_y 比や R_a 比が上記好適範囲を超える場合は、両面の表面粗さが違い過ぎるため印刷適性あるいは密着性の悪い方でジルコニアシートと電極層の剥離が集中的に起こり易くなり、商品全体としての品質が劣悪となる。

【0026】上記表面粗さを満たすジルコニアシートの製法は特に制限されず、常法に従ってジルコニア原料粉末と有機質もしくは無機質バインダーおよび分散媒（溶剤）、必要により分散剤や可塑剤などを含むスラリーを、ドクターブレード法、カレンダーロール法、押出し法等によって平滑な基板、例えばポリエステルシート上に適当な厚みで塗布し、乾燥して分散剤を揮発除去することによりグリーンシートを得、これを適当な大きさに切断した後、棚板上の多孔質セッターに載置して $1400\sim 1600^\circ\text{C}$ 程度の温度で2～5時間程度加熱焼成する方法が採用される。

【0027】この時、出来上がりシートの表面粗さに最も影響を及ぼすのはジルコニア原料粉末の粒度構成であり、粗めのものを使用すると表面粗さは相対的に粗くな

り、微細なものを使用すると表面粗さは相対的に小さくなる。そして、本発明で意図する前記表面粗さ範囲のジルコニアシートをより効率よく得るには、使用する原料粉末として平均粒径が $0.1\sim 0.8\mu\text{m}$ の範囲で、且つできるだけ粒径の揃ったもの（粒度分布の小さなもの）、具体的には、該粉末の90体積%以上が $5\mu\text{m}$ 以下であるものを使用することが望ましい。

【0028】しかし本発明者らが更に研究を重ねたところでは、本発明で規定する上記表面粗さを確保する上でより重要なことは、前述した様な原料粉末自体の粒度構成ではなく、シート状に塗工する際の前記スラリー中に含まれる固形成分の粒度構成であり、該粒度構成が、平均粒径（50体積%径）で $0.05\mu\text{m}$ 以上、 $0.5\mu\text{m}$ 以下、90体積%径で $0.5\mu\text{m}$ 以上、 $2\mu\text{m}$ 以下、限界粒径（100体積%径）で $5\mu\text{m}$ 以下、の要件を満たすスラリーを使用すれば、より確実に前記表面粗さの要件を満たすジルコニアシートが得られることを確認している。

【0029】上記スラリー中に含まれる固形成分のより好ましい粒度構成は、平均粒径（50体積%径）で $0.1\mu\text{m}$ 以上、 $0.5\mu\text{m}$ 以下、90体積%径で $0.8\mu\text{m}$ 以上、 $1.5\mu\text{m}$ 以下、限界粒径（100体積%径）で $3\mu\text{m}$ 以下である。

【0030】ちなみに、上記スラリーの調製に当たっては、原料粉末を含めた前記原料配合の懸濁液をボールミル等にかけて均一に混練破砕する方法が採用されるが、該混練条件（分散剤の種類や分散剤の添加量などを含む）によっては、該スラリー調製工程で原料粉末の一部が2次凝集を起こしたり、一部は更に破砕されるので、原料粉末の粒度構成がそのままスラリー中の固形成分の粒度構成と同じになるわけではない。よって、本発明のジルコニアシートを製造する際には、該シートの表面粗さに最も影響を及ぼす要因として、シート状に塗工する前のスラリー中に含まれる固形成分の粒度構成が上記好適範囲内となる様に調整するのがより確実な方法といえる。

【0031】尚上記原料粉末およびスラリー中の固形成分の粒度構成とは、下記の方法で測定した値をいう。即ち原料粉末の粒度構成は、島津製作所製のレーザー回折式粒度分布測定装置「SALD-1100」を使用し、蒸留水中に分散剤として0.2重量%のメタリン酸ナトリウムを添加した水溶液を分散媒として、該分散媒100cc中に原料粉末0.01～1重量%を加え1分間超音波処理して分散させた後の測定値であり、またスラリー中の固形成分の粒度構成は、スラリー中の溶媒と同組成の溶媒を分散媒として使用し、該分散媒100cc中に各スラリーを0.01～1重量%となる様に加え、同様に1分間超音波処理して分散させた後の測定値である。

【0032】本発明のジルコニアシートは、実質的に酸

(5) 000-281438 (P2000-IG38)

化ジルコニウムのみからなるものであっても勿論構わないが、例えば燃料電池の固体電解質膜用などとして使用されるシートにはより高度の熱的、機械的、電気的、化学的特性が要求されるので、こうした要求特性を満足させるには、2~7モル%、より好ましくは2.5~6モル%、更に好ましくは3.5~5モル%の酸化イットリウムで安定化された酸化ジルコニウム（正方晶及び／又は立方晶ジルコニア）がより好ましいものとして推奨される。

【0033】また、該ジルコニアシートを特に燃料電池の固体電解質膜用として実用化する場合、要求強度を満たしつつ通電ロスを可及的に抑えるため、シート厚さを10 μ m以上、より好ましくは50 μ m以上で、500 μ m以下、より好ましくは300 μ m以下とするのが良い。

【0034】またシートの形状としては、円形、楕円形、R（アール）を持った角形など何れでもよく、これらのシート内に同様の円形、楕円形、Rを持った角形などの穴を有するものであってもよい。更にシートの面積は、50cm²以上、好ましくは100cm²以上である。なおこの面積とは、シート内に穴がある場合は、該穴の面積を含んだ外周縁の面積を意味する。

【0035】本発明で用いられるバインダーの種類にも格別の制限はなく、従来から知られた有機質もしくは無機質のバインダーを適宜選択して使用することができる。有機質バインダーとしては、例えばエチレン系共重合体、スチレン系共重合体、アクリレート系及びメタクリレート系共重合体、酢酸ビニル系共重合体、マレイン酸系共重合体、ビニルブチラール系樹脂、ビニルアセタール系樹脂、ビニルホルマール系樹脂、ビニルアルコール系樹脂、ワックス類、エチルセルロース等のセルロース類等が例示される。

【0036】これらの中でもグリーンシートの成形性や強度、焼成時の熱分解性等の点から、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等の炭素数10以下のアルキル基を有するアルキルアクリレート類、およびメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、デシルメタクリレート、ドデシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート等の炭素数20以下のアルキル基を有するアルキルメタクリレート類、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート等のヒドロキシアルキル基を有するヒドロキシアルキルアクリレートまたはヒドロキシアルキルメタクリレート類、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチル

アミノエチルメタクリレート等のアミノアルキルアクリレートまたはアミノアルキルメタクリレート類、（メタ）アクリル酸、マレイン酸、モノイソプロピルマレートの如きマレイン酸半エステル等のカルボキシル基含有モノマーの少なくとも1種を重合または共重合させることによって得られる、数平均分子量が20,000~200,000、より好ましくは50,000~100,000の（メタ）アクリレート系共重合体が好ましいものとして推奨される。これらの有機質バインダーは、単独で使用し得る他、必要により2種以上を適宜組み合わせ使用することができる。特に好ましいのはイソブチルメタクリレートおよび／または2-エチルヘキシルメタクリレートを60重量%以上含むモノマーの重合体である。

【0037】また無機質バインダーとしては、ジルコニアゾル、シリカゾル、アルミナゾル、チタニアゾル等が単独で若しくは2種以上を混合して使用することができる。

【0038】ジルコニア原料粉末とバインダーの使用比率は、前者100重量部に対して後者5~30重量部、より好ましくは10~20重量部の範囲が好適であり、バインダーの使用量が不足する場合は、グリーンシートの強度や柔軟性が不十分となり、逆に多過ぎる場合はスラリーの粘度調節が困難になるばかりでなく、焼成時のバインダー成分の分解放出が多く且つ激しくなって均質なシートが得られにくくなる。

【0039】またグリーンシートの製造に使用される溶媒としては、水、メタノール、エタノール、2-プロパノール、1-ブタノール、1-ヘキサノール等のアルコール類、アセトン、2-ブタノン等のケトン類、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等の酢酸エステル類等が適宜選択して使用される。これらの溶媒も単独で使用し得る他、2種以上を適宜混合して使用することができる。これら溶媒の使用量は、グリーンシート成形時におけるスラリーの粘度を加味して適宜に調節するのがよく、好ましくはスラリー粘度が10~200ポイズ、より好ましくは10~50ポイズの範囲となる様に調整するのがよい。

【0040】上記スラリーの調製に当たっては、ジルコニア原料粉末の解膠や分散を促進するため、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸アンモニウム等の高分子電解質、クエン酸、酒石酸等の有機酸、イソブチレンまたはスチレンと無水マレイン酸との共重合体およびそのアンモニウム塩あるいはアミン塩、ブタジエンと無水マレイン酸との共重合体およびそのアンモニウム塩等からなる分散剤；グリーンシートに柔軟性を付与するためのフタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル等のフタル酸エステル類、プロピレングリコール等のグリコール類やグリコー

(6) 000-281438 (P2000-,*38)

ルエーテル類からなる可塑剤など；更には界面活性剤や消泡剤などを必要に応じて添加することができる。

【0041】上記の原料配合からなるスラリーを前述の様な方法でシート状に成形し、乾燥してジルコニアグリーンシートを得た後、これを加熱焼成することによって本発明のジルコニアシートを得る。この焼成工程では、反りやうねりを生じることなく平坦度の高いセラミックスシートを得るための手段として、該グリーンシート以上の面積を有し、且つ該グリーンシートの焼成温度に至るまでの加熱による収縮率が5%以下で、しかも理論密度に対して5~60%の高密度を有する多孔質シートの中に、前記グリーンシートを、その周縁がはみ出さない様に挟み込んで焼成し、あるいは上記多孔質シートを前記グリーンシートの周縁がはみ出さない様に載せてから焼成を行なうことが望ましい。

【0042】

【実施例】以下、実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はもとより下記実施例によって制限を受けるものではなく、前・後記の趣旨に適合し得る範囲で適宜に変更して実施することも可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に包含される。

【0043】実施例1

市販の3モル%イットリア安定化ジルコニア粉末（第一希元素社製商品名「HSY-3.0」100重量部に対し、メタクリル系共重合体からなるバインダー（分子量：30000、ガラス転移温度：-8℃）15重量部、可塑剤としてジブチルフタレート2重量部、分散媒としてトルエン/イソプロパノール（重量比=3/2）の混合溶剤50重量部を、直径5mmのジルコニアボールが装入されたナイロンボットに入れ、臨界速度の70%の約60rpmで40時間混練してスラリーを調製した。

【0044】このスラリーの一部を採取し、トルエン/イソプロパノール（重量比=3/2）の混合溶剤で希釈して島津製作所製の粒度分布測定装置「SALD-1000」を用いて、スラリー中の固形成分の粒度分布を測定したところ、平均粒子径（50体積%径）が0.35μm、90体積%径が0.85μm、限界粒子径（100体積%径）が1.95μmであることが確認された。

【0045】このスラリーを濃縮脱泡して粘度を30ポイズ（23℃）に調整し、最後に200メッシュのフィルターを通してからドクターブレード法によりポリエチレンテレフタレート（PET）シート上に塗工してグリーンシートを得た。このグリーンシートを正方形に切断し、その上下をウネリ最大高さが10μmの99.5%アルミナ多孔質板（気孔率：30%）で挟んで脱脂した後、1480℃で3時間加熱焼成し、約100mm角、厚さ0.1mmの3モル%イットリア安定化ジルコニアシートを得た。

【0046】得られたグリーンシートの、PETフィルムに接触していた光沢のある面（PET面）と、その反対側の空気に曝されていた面（Air面）を、夫々10mm角に100等分し、合計で両面200の分割面につき、東京精密社製の表面粗さ計「サーフコム1400A」を用いて測定速度0.30mm/secで表面粗さを測定した。なお測定に当たっては、解析パラメータを1994年に改正されたJIS B-0601の規定を適用した。結果を表1に示す。

【0047】実施例2

ジルコニア原料粉末を、市販の4.5モル%イットリア安定化ジルコニア粉末（第一希元素社製商品名「HSY-4.5」）に代えた以外は上記実施例1と全く同様にしてスラリーを調製した。該スラリーの一部を採取し、上記実施例と同様の方法で固形成分の粒度分布を測定したところ、平均粒子径が0.28μm、90体積%径が0.79μm、限界粒子径が1.54μmであることが確認された。

【0048】このスラリーを使用し、上記と同様にして約100mm角（厚さ約0.2mm）の4.5モル%イットリア安定化ジルコニアシートを製造し、同様にして表面粗さを測定した。

【0049】実施例3

ジルコニア原料粉末を、市販の6モル%イットリア安定化ジルコニア粉末（第一希元素社製商品名「HSY-6.0」）に代えた以外は上記実施例1と全く同様にしてスラリーを調製した。該スラリーの一部を採取し、上記実施例1と同様の方法で固形成分の粒度分布を測定したところ、平均粒子径が0.43μm、90体積%径が1.65μm、限界粒子径が2.21μmであることが確認された。

【0050】このスラリーを使用し、上記と同様にして直径100mm（厚さ約0.25mm）の6モル%イットリア安定化ジルコニアシートを製造し、同様にして表面粗さを測定した。

【0051】実施例4

ジルコニア原料粉末に代えて、市販の8モル%イットリア安定化ジルコニア粉末（第一希元素社製商品名「HSY-8.0」）100重量部と高純度アルミナ粉末（大明化学社製商品名「TMDAR」）0.5重量部との混合粉末を使用した以外は、前記実施例1と全く同様にしてスラリーを調製した。該スラリーの一部を採取し、上記実施例1と同様の方法で固形成分の粒度分布を測定したところ、平均粒子径が0.12μm、90体積%径が0.88μm、限界粒子径が2.1μmであることが確認された。

【0052】このスラリーを使用し、上記と同様にして直径100mm（厚さ約0.3mm）の8モル%イットリア安定化ジルコニアシートを製造し、同様にして表面粗さを測定した。

(7) 000-281438 (P2000-P#械

【0053】比較例1

上記実施例1で用いたのと同じスラリー原料を、直径15mmのナイロン樹脂ボールが装入されたナイロンポット内に入れ、臨界速度の50%の約40rpmで40時間混練して、グリーンシート成形用スラリーを調製した。該スラリーの一部を採取し、上記実施例と同様の方法で固形成分の粒度分布を測定したところ、平均粒子径(50体積%径)が $0.71\mu\text{m}$ 、90体積%径が $1.96\mu\text{m}$ 、限界粒子径(100体積%径)が $3.68\mu\text{m}$ であることが確認された。

【0054】このスラリーを使用し、上記と同様にして約100mm角(厚さ約0.1mm)の3モル%イットリア安定化ジルコニアシートを製造し、同様にして表面粗さを測定した。

【0055】比較例2

6モル%イットリア安定化ジルコニア粉末(同前)100重量部に、分散媒としてトルエン/イソプロパノール(3/2)混合溶剤50重量部と、分散剤としてソルビタン酸1重量部とを加え、直径3mmのジルコニアボールを装入したボールミルを用いて、前記実施例1と同様にして混合した。次いで、メタクリル酸系共重合体からなるバインダー15重量部と、可塑剤としてジブチルフタレート2重量部を加え、更にボールミルで20時間混練してグリーンシート成形用スラリーを調製した。該スラリーの一部を採取し、上記実施例と同様の方法で固形

成分の粒度分布を測定したところ、平均粒子径は $0.10\mu\text{m}$ 、90体積%径は $0.48\mu\text{m}$ 、限界粒子径は $1.75\mu\text{m}$ であることが確認された。

【0056】このスラリーを使用し、上記実施例3と同様にして直径100mm(厚さ約0.3mm)の6モル%イットリア安定化ジルコニアシートを製造し、同様にして表面粗さを測定した。

【0057】〔性能評価試験〕上記実施例1～4および比較例1、2で得た各ジルコニアシートを、5%水酸化ナトリウム水溶液に漬し、超音波を3分間当ててシート表面を脱脂した後、その両面に、電極として、共にジルコニアシートと熱膨張率を合わせた酸化ニッケル粉末/酸化ジルコニウム粉末含有ペーストを一方の面にスクリーン印刷し、100℃で乾燥してから1300℃で1時間加熱焼成し、次いでランタン・ストロンチウム・マンガネート($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$)粉末含有ペーストを他面にスクリーン印刷し、1000℃で1時間焼成して、両面電極付きジルコニアシートを得た。

【0058】得られた各シートの表面性状を目視観察すると共に、各シートにおける電極印刷層の界面をSEM写真観察し、界面性状を目視評価した。結果を表2に示す。尚表1には、各ジルコニアシートの製造に使用したスラリー中の固形成分の粒度構成も併記した。

【0059】

【表1】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2
Ry	最大値	1.1	2.6	0.9	0.8	3.7	0.4
	平均値	0.7	1.5	0.6	0.5	2.4	0.2
	最小値	0.5	1.1	0.4	0.3	1.3	0.08
Ra	最大値	0.08	0.16	0.08	0.06	0.5	0.02
	平均値	0.05	0.1	0.04	0.03	0.4	0.01
	最小値	0.04	0.07	0.03	0.02	0.1	0.008
粒度分布(μm)							
	平均径	0.35	0.28	0.43	0.12	0.71	0.1
	90体積%径	0.85	0.79	1.65	0.88	1.96	0.48
	限界粒子径	1.95	1.54	2.21	2.1	3.68	1.75

【0060】

【表2】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2
シート・電極の界面状態	密着	密着	密着	密着	一部剥離	剥離
電極層の厚さの状態	厚さ均一	厚さほぼ均一	厚さほぼ均一	厚さほぼ均一	不均一	厚さ均一

【0061】表1、2からも明らかな様に、ジルコニアシート両面の表面粗さが本発明の規定要件を満たす実施例1～4では、いずれもシートの表面性状が良好でほぼ均一な厚さを有しており、且つシートと電極の密着性も優れているのに対し、シート片面側の表面粗さが粗過ぎる場合(比較例1)は、表面性状が不均一で且つ電極の一部剥離が見られ、また平滑過ぎる場合(比較例2)では、シートの表面性状は良好で均一な厚さのものが得られるが、電極との密着性が悪く剥離を生じている。

【0062】

【発明の効果】本発明は以上の様に構成されており、ジルコニアシート両面の表面粗さを特定することによって、固体電解質膜用の如く両面に電極印刷を施す場合でも、該電極印刷の厚さ不均一による局所的な通電不良などの問題を生じることなく該電極を高度の密着性で強力に接合することができ、電極形成時における部分的な剥離や稼動時における電極の剥離を可及的に抑制することができ、特に燃料電池用として用いることにより、燃料電池の発電特性や耐久性を大幅に延長できる。

!(8) 000-281438 (P2000-■械

フロントページの続き

(72)発明者 高崎 恵次郎
兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の
1 株式会社日本触媒内

(72)発明者 下村 雅俊
兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の
1 株式会社日本触媒内

(72)発明者 西川 耕史
兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の
1 株式会社日本触媒内

Fターム(参考) 4G031 AA08 AA12 BA03 CA08 GA03